



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 37 107 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 199 37 107.5  
㉔ Anmeldetag: 6. 8. 1999  
㉕ Offenlegungstag: 8. 2. 2001

㉙ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**B 01 J 23/62**  
C 07 C 5/333  
C 07 C 11/06  
C 07 C 11/09  
C 07 C 11/02  
// (B01J 23/62,  
103:10)

DE 199 37 107 A 1

㉙ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉙ Erfinder:  
Heineke, Daniel, Dr., 67487 Maikammer, DE; Harth,  
Klaus, Dr., 67317 Altleiningen, DE; Stabel, Uwe, Dr.,  
67166 Otterstadt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ㉙ Katalysator mit bimodaler Porenradienverteilung
- ㉙ Katalysatoren mit bimodaler Porenradienverteilung, die
- a) 10 bis 99,9 Gew.-% Zirkondioxid und
  - b) 0 bis 60 Gew.-% Aluminiumoxid, Siliciumdioxid und/oder Titandioxid und
  - c) 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens eines Elementes der ersten oder zweiten Hauptgruppe, eines Elementes der dritten Nebengruppe, eines Elementes der achten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, Lanthan oder Zinn
- enthalten, mit der Maßgabe, daß die Summe der Gewichtsprocente 100 ergibt.

DE 199 37 107 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Katalysatoren mit bimodaler Porenradienverteilung, die a) Zirkondioxid und b) gegebenenfalls Aluminiumoxid, Titandioxid und/oder Siliciumdioxid und c) mindestens ein Element der ersten oder zweiten Hauptgruppe, ein Element der dritten Nebengruppe, ein Element der achten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, Lanthan oder Zinn enthalten.

Aus der US-A-5,220,091 sind Katalysatoren bestehend aus Pt/Sn als Aktivkomponente auf einem Zn-Spinell-Träger zur Dehydrierung von kleinen Kohlenwasserstoffmolekülen wie Isobutan mit Wasserdampf als Verdünnungsmittel bekannt. Hinsichtlich ihrer Performance sind diese Katalysatoren verbesserungsbedürftig, denn es werden trotz hoher Verdünnung des Feed mit Wasserdampf (Verhältnis 4 : 1) bei hohen Reaktionstemperaturen von 600°C nur relativ geringe Umsätze und Selektivitäten erzielt. Ebenfalls verbesserungswürdig ist die Standzeit der Katalysatoren, denn es muß nach einer Betriebszeit von nur 7 h regeneriert werden.

Aus der US-A-4,788,371 sind Pt/Sn/Cs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen durch Wasserdampffahrweise (z. B. Wasserdampf/Propan 10 : 1) bekannt. Trotz des hohen Verdünnungsgrad werden nur geringe Umsätze von 21% erreicht.

Aus der WO-A-94/29021 sind Katalysatoren auf der Basis von Mischoxiden von Magnesium und Aluminium mit einem Edelmetall der Gruppe VIII, einem Metall der Gruppe IVa und gegebenenfalls einem Alkalimetall der Gruppe Ia des Periodensystems der Elemente zur Dehydrierung z. B. eines Gasgemisch aus H<sub>2</sub>O/Propan/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> im Verhältnis 8 : 7 : 1 : 5 bekannt. Nachteilig für eine technische Anwendung dieser Katalysatoren ist ihre geringe Härte, die einen technischen Einsatz schwierig macht. Weiterhin sind diese Katalysatoren in ihrer Performance, insbesondere bei niedrigen Reaktionstemperaturen verbesserungsbedürftig. Ein weiterer Nachteil ist die aufwendige Fahrweise, die zur Erhaltung der Performance den Zusatz von Wasserstoff zum Feed und die Zumischung von Stickstoff zur weiteren Verdünnung erfordert.

Der vorliegenden Erfindung lag deshalb die Aufgabe zugrunde, den zuvor genannten Nachteilen abzuweichen.

Demgemäß wurden neue und verbesserte Katalysatoren mit bimodaler Porenradienverteilung gefunden, die

- a) 10 bis 99,9 Gew.-% Zirkondioxid und
- b) 0 bis 60 Gew.-% Aluminiumoxid, Siliciumdioxid und/oder Titandioxid und
- c) 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens eines Elementes der ersten oder zweiten Hauptgruppe, eines Elementes der dritten Nebengruppe, eines Elementes der achten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, Lanthan oder Zinn

enthalten, mit der Maßgabe, daß die Summe der Gewichtsprocente 100 ergibt, ein Verfahren zur Dehydrierung von C<sub>2</sub>-bis C<sub>16</sub>-Kohlenwasserstoffen und die Verwendung dieser Katalysatoren dazu sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Katalysatoren.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren enthalten, bevorzugt bestehend aus

- a) 10 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 98 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 95 Gew.-% Zirkondioxid, zu 50 bis 100 Gew.-%, bevorzugt zu 60 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 70 bis 98 Gew.-% in monokliner und/oder tetragonaler Modifikation und
- b) 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 20 Gew.-% Siliciumdioxid und
- c) 0 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 40 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-% Aluminiumoxid, Siliciumdioxid und/oder Titandioxid in Form von Rutil oder Anatas und
- d) 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, mindestens eines Elementes der ersten oder zweiten Hauptgruppe, eines Elementes der dritten Nebengruppe, eines Elementes der achten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, Lanthan oder Zinn enthalten,

wobei sich die Summe der Gewichtsprocente zu 100 ergibt.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Katalysatoren an einem Edelmetall beträgt in der Regel 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,5 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren enthalten 70 bis 100%, bevorzugt 75 bis 98%, besonders bevorzugt 80 bis 95% der Poren kleiner als 20 nm oder zwischen 40 und 5000 nm.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren können Precursoren der Oxide des Zirkons, Titans, Siliciums und Aluminiums (bilden den Träger), die sich durch Calcinieren in die Oxide umwandeln lassen, eingesetzt werden. Diese können nach bekannten Verfahren, zum Beispiel nach dem Sol-Gel-Verfahren, Fällung der Salze, Entwässern der entsprechenden Säuren, Trockenmischen, Aufschlännen oder Sprühtrocknen hergestellt werden. Zum Beispiel kann zur Herstellung eines ZrO<sub>2</sub> · xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · xSiO<sub>2</sub>-Mischoxides zunächst ein wasserreiches Zirkonoxid der allgemeinen Formel ZrO<sub>2</sub> · xH<sub>2</sub>O durch Fällung eines geeigneten Zirkon-haltigen Precursors hergestellt werden. Geeignete Precursoren des Zirkons sind zum Beispiel Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, ZrOCl<sub>2</sub>, oder ZrCl<sub>4</sub>. Die Fällung selbst erfolgt durch Zugabe einer Base wie zum Beispiel NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und NH<sub>3</sub> und ist beispielsweise in der EP-A-849 224 beschrieben.

Zur Herstellung eines ZrO<sub>2</sub> · xSiO<sub>2</sub>-Mischoxides kann der zuvor erhaltene Zr-Precursor mit einem Si-haltigen Precursor gemischt werden. Gut geeignete Precursoren des SiO<sub>2</sub> sind zum Beispiel wasserhaltige Sole des SiO<sub>2</sub> wie Ludox™. Die Mischung der beiden Komponenten kann beispielsweise durch einfaches mechanisches Vermischen oder durch Sprühtrocknen in einem Sprühturm erfolgen.

Bei der Verwendung von Mischoxiden besteht die Möglichkeit der gezielten Beeinflussung der Porenstruktur. Die Korngröße der verschiedenen Precursoren beeinflussen das Porengefüge. So lassen sich beispielsweise über die Verwendung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einem geringen Glühverlust und einer definierten Korngrößenzusammensetzung Makroporen im Gefüge erzeugen. Bewährt hat sich in diesem Zusammenhang die Verwendung von Puralox (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einem Glühverlust von etwa 3%).

Zur Herstellung eines  $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mischoxides kann die wie oben beschrieben erhaltene  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{ZrO}_2$ -Pulvermischung mit einem Al-haltigen Precursor versetzt werden. Dies kann zum Beispiel durch einfaches mechanisches Mischen in einem Knetor erfolgen. Die Herstellung eines  $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mischoxides kann aber auch in einem einzigen Schritt durch Trockenmischung der einzelnen Precursoren erfolgen.

Die Mischoxide haben gegenüber reinem  $\text{ZrO}_2$  unter anderem den Vorteil, daß sie sich leicht verformen lassen. Dazu wird die erhaltene Pulvermischung im Knetor mit einer konzentrierten Säure versetzt und kann dann in einen Formkörper, z. B. mittels einer Strangpresse oder eines Extruders überführt werden.

Eine weitere Möglichkeit zur gezielten Herstellung der Träger mit speziellen Porenradienverteilungen für die erfindungsgemäßen Katalysatoren besteht in der Zugabe verschiedener Polymere während der Herstellung, die durch Calcinierung teilweise oder vollständig entfernt werden, wobei Poren in definierten Porenradienbereichen entstehen. Die Mischung der Polymere und der Oxid-Precursoren kann beispielsweise durch einfaches mechanisches Vermischen oder durch Sprühtrocknen in einem Sprühturm erfolgen.

Besonders bewährt zur Herstellung der Träger mit bimodaler Porenradienverteilung hat sich die Verwendung von PVP (Polyvinylpyrrolidon). Wird dieses in einem Herstellschritt zu einem oder mehreren Oxid-Precursoren aus der Reihe der Elemente Zr, Ti, Al oder Si gegeben, so entstehen nach dem Calcinieren Makroporen im Bereich von 200 bis 5000 nm. Ein weiterer Vorteil der Verwendung von PVP ist die leichtere Verformbarkeit des Trägers. So können aus frisch gefälltem wasserhaltigem  $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , das vorher bei 120°C getrocknet wurde unter Zusatz von PVP und Ameisensäure auch ohne weitere Oxid-Precursoren mühelos Stränge mit guten mechanischen Eigenschaften hergestellt werden.

Die Mischoxid-Träger der erfindungsgemäßen Katalysatoren weisen nach der Calcinierung im allgemeinen höhere BET-Oberflächen als reine  $\text{ZrO}_2$ -Träger auf. Die BET-Oberflächen der Mischoxid-Träger liegen im allgemeinen zwischen 40 und 300  $\text{m}^2/\text{g}$ , bevorzugt zwischen 50 und 200  $\text{m}^2/\text{g}$ , besonders bevorzugt zwischen 60 und 150  $\text{m}^2/\text{g}$ . Das Porenvolumen der erfindungsgemäßen Katalysatoren beträgt üblicherweise 0,1 bis 0,8  $\text{ml/g}$ , bevorzugt 0,2 bis 0,6  $\text{ml/g}$ . Der durch Hg-Posimetric bestimmbare mittlere Porendurchmesser der erfindungsgemäßen Katalysatoren liegt zwischen 5 und 20 nm, bevorzugt zwischen 8 und 18 nm. Weiterhin vorteilhaft ist ein Anteil an Poren > 40 nm, der zwischen 10 und 80% bezogen auf das Porenvolumen beträgt.

Die Calcinierung der Mischoxid-Träger erfolgt zweckmäßigerweise nach dem Aufbringen der Aktivkomponenten und wird bei Temperaturen von 400 bis 700°C, bevorzugt von 500 bis 650°C, besonders bevorzugt bei 560 bis 620°C durchgeführt. Die Calciniertemperatur sollte dabei üblicherweise mindestens so hoch sein wie die Reaktionstemperatur der Dehydrierung für die die erfindungsgemäßen Katalysatoren eingesetzt werden.

Charakteristisch für die erfindungsgemäßen Katalysatoren ist die bimodale Porenradienverteilung. Die Poren liegen dabei im Bereich bis 20 nm und zwischen 40 und 5000 nm. Bezogen auf das Porenvolumen machen diese Poren mindestens 70% der Poren aus. Der Anteil an Poren kleiner als 20 nm beträgt dabei im allgemeinen zwischen 20 und 60%, der Anteil an Poren zwischen 40 und 5000 nm beträgt im allgemeinen ebenfalls 20 bis 60%.

Die Dotierung der Mischoxide mit einer basischen Verbindung kann entweder während der Herstellung, zum Beispiel durch gemeinsame Fällung oder nachträglich zum Beispiel durch Tränken des Mischoxides mit einer Alkali- oder Erdalkalimetallverbindung oder einer Verbindung der 3. Nebengruppe oder einer Seltenerdmetall-Verbindung erfolgen. Besonders geeignet zur Dotierung sind K, Cs und Lanthan.

Die Aufbringung der dehydrieraktiven Komponente, das üblicherweise ein Metall der VIII. Nebengruppe ist, erfolgt in der Regel durch Tränkung mit einem geeignetem Metallsalzprecursor, der sich durch Calcinieren in das entsprechende Metalloxid umwandeln läßt. Statt durch Tränkung kann die dehydrieraktive Komponente aber auch durch andere Verfahren wie beispielsweise Aufsprühen des Metallsalzprecursors erfolgen. Geeignete Metallsalzprecursoren sind z. B. die Nitrate, Acetate und Chloride der entsprechenden Metalle, möglich sind auch komplexe Anionen der verwendeten Metalle. Bevorzugt werden Platin als  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  oder  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$  eingesetzt. Als Lösungsmittel für die Metallsalzprecursoren eignen sich Wasser genauso wie organische Lösungsmittel. Besonders geeignet sind niedere Alkohole wie Methanol und Ethanol.

Geeignete Precursoren bei der Verwendung von Edelmetallen als dehydrieraktive Komponente sind auch die entsprechenden Edelmetallsole, die nach einem der bekannten Verfahren, zum Beispiel durch Reduktion eines Metallsalzes in Gegenwart eines Stabilisators wie PVP mit einem Reduktionsmittel hergestellt werden können. Die Herstelltechnik wird in der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 00 366 ausführlich behandelt.

Der Katalysator kann im Reaktor fest angeordnet oder z. B. in Form eines Wirbelbettes verwendet werden und eine entsprechende Gestalt haben. Geeignet sind z. B. Formen wie Splitt, Tabletten, Monolithen, Kugeln, oder Extrudate (Stränge, Wagenräder, Sterne, Ringe).

Als Alkali- und Erdalkalimetallprecursor verwendet man in der Regel Verbindungen, die sich durch Calcinieren in die entsprechenden Oxide umwandeln lassen. Geeignet sind zum Beispiel Hydroxide, Carbonate, Oxalate, Acetate oder gemischte Hydroxycarbonate der Alkali- und Erdalkalimetalle.

Wird der Mischoxid-Träger zusätzlich oder ausschließlich mit einem Metall der dritten Haupt- oder Nebengruppe dotiert, so sollte man auch in diesem Fall von Verbindungen ausgehen, die sich durch Calcinieren in die entsprechenden Oxide umwandeln lassen. Wird Lanthan verwendet, so sind beispielsweise Lanthan-Oxid-Carbonat,  $\text{La}(\text{OH})_3$ ,  $\text{La}_3(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  oder Lanthanverbindungen, die organische Anionen enthalten, wie La-Acetat, La-Formiat, oder La-Oxalat geeignet.

Die Propan-Dehydrierung wird in der Regel bei Reaktionstemperaturen von 300 bis 800°C, bevorzugt 450 bis 700°C, und einem Druck von 0,1 bis 100 bar, bevorzugt 0,1 bis 40 bar mit einer WHSV (Weight Hourly Space Velocity) von 0,01 bis 100  $\text{h}^{-1}$ , bevorzugt 0,1 bis 20  $\text{h}^{-1}$  durchgeführt. Neben dem zu dehydrierenden Kohlenwasserstoff können im Feed Verdünnungsmittel wie beispielsweise  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ , Edelgase und/oder Dampf (Wasserdampf), bevorzugt  $\text{N}_2$  und/oder Dampf, besonders bevorzugt Dampf zugegen sein.

Ein spezielles Merkmal der erfindungsgemäßen Katalysatoren ist, daß die Katalysatoren bei der Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Wasserdampf aktiv sind und die damit verbundenen Vorteile wie Aufhebung der Gleichgewichtslimitierung, Verringerung der Verkokung und Verlängerung der Standzeiten genutzt werden können.

Gegebenenfalls kann zum Kohlenwasserstoff-Feed Wasserstoff zugegeben werden, wobei das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffstrom in der Regel 0,1 : 1 bis 100 : 1, bevorzugt 1 : 1 bis 20 : 1 beträgt. Bevorzugt kann die Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren ohne den Zusatz von Wasserstoff betrieben werden.

- 5 Neben der kontinuierlichen Zugabe eines Gases, insbesondere von Dampf (Wasserdampf), gibt es die Möglichkeit, den Katalysator durch Überleiten von Wasserstoff oder Luft von Zeit zu Zeit zu regenerieren. Die Regenerierung selbst findet bei Temperaturen im Bereich 300 bis 900°C, bevorzugt 400 bis 800°C mit einem freien Oxidationsmittel, vorzugsweise mit Luft oder in reduktiver Atmosphäre, vorzugsweise mit Wasserstoff statt. Die Regenerierung kann bei Unterdruck, Normaldruck (Atmosphärendruck) oder Überdruck betrieben werden. Bevorzugt sind Drücke im Bereich 0,5 bis 100 bar.

- 10 Für die Dehydrierung mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren eignen sich Kohlenwasserstoffe beispielsweise C<sub>2</sub>- bis C<sub>16</sub>-Kohlenwasserstoffe wie Ethan, n-Propan, n-Butan, iso-Butan, n-Pentan, iso-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, n-Octan, n-Nonan, n-Decan, n-Undecan, n-Dodecan, n-Tridecan, n-Tetradecan, n-Pentadecan, n-Hexadecan, bevorzugt C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoffe wie Ethan, n-Propan, n-Butan, iso-Butan, n-Pentan, iso-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, n-Octan, besonders bevorzugt C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe wie Ethan, n-Propan, n-Butan und iso-Butan, insbesondere Propan und iso-Butan.

Propylen ist ein gefragtes Produkt, insbesondere zur Synthese von Polypropylen oder zur Synthese von funktionalisierten Monomeren und deren Polymerisationsprodukten. Eine Alternative zur Herstellung von Propylen durch Steamcracking von leichtem Naphtha ist die Dehydrierung von Propan.

- 20 Isobuten ist ein wichtiges Produkt, insbesondere zur Herstellung von MTBE (Methyl-tert.-butyl-ether). Es wird vor allem in den USA als Kraftstoffadditiv zur Erhöhung der Oktanzahl verwendet. Isobuten läßt sich analog zu Propylen durch Dehydrierung von Isobutan herstellen.

### Beispiele

25

#### Katalysatorherstellung

##### Beispiel 1

- 30 67,03 g ZrO<sub>2</sub> · xSiO<sub>2</sub> · xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Firma MEL, Bezeichnung XZO 747/03, Splitt 1,6 bis 2 mm) wurden mit einer Lösung von 0,7793 g SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O und 0,5124 g H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O in 400 ml Ethanol übergossen. Die überschüssige Lösung wurde im Rotationsverdampfer innerhalb von 30 Minuten bei einem Druck von 28 mbar im Vakuum entfernt. Die Zusammensetzung wurde 15 h bei 100°C getrocknet und 3 h bei 560°C calciniert. Danach wurde der Katalysator mit einer Lösung von 0,5027 g CsNO<sub>3</sub> und 1,7668 g KNO<sub>3</sub> in 166 ml übergossen. Die überstehende Lösung wurde innerhalb von 30 Minuten i. Vak. bei einem Druck von 30 mbar entfernt. Der Katalysator wurde 15 h bei 100°C getrocknet und 3 h bei 560°C calciniert.

- 35 Der Katalysator hatte eine BET-Oberfläche von 92 m<sup>2</sup>/g. Durch Quecksilber-Porosimetrie-Messungen erhielt man das Porenvolumen von 0,29 ml/g, die Porenfläche von 67 m<sup>2</sup>/g und den mittleren Porenradius von 4,9 nm. Bezogen auf das Porenvolumen hatten etwa 31% der Poren einen Durchmesser von weniger als 10 nm und etwa 57% einen Durchmesser zwischen 200 und 4000 nm.

- 40 Die Zusammensetzung des Katalysators ist in Tabelle 1 aufgeführt.

##### Beispiel 2

- 45 186,73 g ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O wurden in 800 ml Wasser gelöst. Bei Raumtemperatur wurden zu dieser Lösung mit einer Geschwindigkeit von 1 ml/min 347 ml einer 5 M NaOH zugetropft. Nach einer Zeit von etwa 6 h war die Fällung abgeschlossen, der pH-Wert betrug 14. Das Fällgut wurde 15 h bei einer Temperatur von 100°C gealtert. Anschließend wurde die Suspension abfiltriert, mit 3000 ml einer 5%igen NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Lösung und anschließend mit reinem Wasser gewaschen, bis kein freies Chlor mehr nachweisbar war. Der Feststoff wurde 16 h bei 100°C getrocknet und danach mit einer Aufheizrate von 1°C/min auf 600°C erhitzt und 12 h bei dieser Temperatur calciniert.

- 50 110 g eines derart hergestellten ZrO<sub>2</sub>-Pulvers wurden mit 3,3 g Walocel in 40 ml Wasser vorgequollen und der Ansatz 2 h geknetet und mit einem Preßdruck von 30 bar zu 3 mm Strängen verarbeitet und anschließend gesplittet.

- 40 g des zuvor hergestellten Splittes (Siebfraktion 1,6 bis 2 mm) wurden mit einer Lösung aus 0,465 g SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O und 0,306 g H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O in 245 ml Ethanol übergossen.

- 55 Die überschüssige Lösung wurde im Rotationsverdampfer innerhalb von 30 Minuten bei einem Druck von 28 mbar im Vakuum entfernt. Die Zusammensetzung wurde 15 h bei 100°C getrocknet und 3 h bei 560°C calciniert. Danach wurde der Katalysator mit einer Lösung von 0,299 g CsNO<sub>3</sub> und 0,663 g KNO<sub>3</sub> in 105 ml übergossen. Die überstehende Lösung wurde innerhalb von 30 Minuten i. Vak. bei einem Druck von 30 mbar entfernt. Der Katalysator wurde 15 h bei 100°C getrocknet und 3 h bei 560°C calciniert.

- 60 Der Katalysator hatte eine BET-Oberfläche 107 m<sup>2</sup>/g. Durch Quecksilber-Porosimetrie-Messungen erhielt man das Porenvolumen von 0,46 ml/g, die Porenfläche von 102 m<sup>2</sup>/g und den mittleren Porenradius von 7,7 nm. Bezogen auf das Porenvolumen hatten etwa 37% der Poren einen Durchmesser von höchstens 10 nm und etwa 40% einen Durchmesser zwischen 200 und 5000 nm.

- 65 Die Zusammensetzung des Katalysators ist in Tabelle 1 aufgeführt.

##### Beispiel 3

373,46 g ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O wurden in 3200 ml Wasser gelöst. Bei Raumtemperatur wurden zu dieser Lösung mit einer

Geschwindigkeit von 1 ml/min 694 ml einer 5 M NaOH zugetropft. Nach einer Zeit von etwa 6 h war die Fällung abgeschlossen, der pH-Wert betrug 14. Das Fällgut wurde 15 h bei einer Temperatur von 100°C gealtert. Anschließend wurde die Suspension abfiltriert, mit 6000 ml einer 5%igen  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung und anschließend mit reinem Wasser gewaschen, bis kein freies  $\text{Cl}^-$  mehr nachweisbar war. Der Feststoff wurde 16 h bei 100°C getrocknet. Zu 200 g des derart hergestellten Fällgutes wurden 6 g PVP (Polyvinylpyrrolidon) und 6 g konz. Ameisensäure in 70 ml Wasser gegeben. Der Ansatz wurde 2 h geknetet und bei einem Preßdruck von 20 bar zu 3 mm Strängen verarbeitet und anschließend gesplittet.

40 g des zuvor hergestellten Splittes (Siebfraktion 1,6 bis 2 mm) wurden mit einer Lösung aus 0,639 g  $\text{SnCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  und 0,421 g  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 337 ml Ethanol übergossen. Die überschüssige Lösung wurde im Rotationsverdampfer innerhalb von 30 Minuten bei einem Druck von 28 mbar im Vakuum entfernt. Die Zusammensetzung wurde 15 h bei 100°C getrocknet und 3 h bei 560°C calciniert. Danach wurde der Katalysator mit einer Lösung von 0,411 g  $\text{CsNO}_3$  und 0,725 g  $\text{KNO}_3$  in 144 ml Wasser übergossen. Die überstehende Lösung wurde innerhalb von 30 Minuten i. Vak. bei einem Druck von 30 mbar entfernt. Der Katalysator wurde 15 h bei 100°C getrocknet und 3 h bei 560°C calciniert.

Der Katalysator hatte eine BET-Oberfläche von 102  $\text{m}^2/\text{g}$ , die Porenfläche von 101  $\text{m}^2/\text{g}$  und den mittleren Porenradius von 7,8 nm. Bezogen auf das Porenvolumen hatten etwa 50% der Poren einen Durchmesser von höchstens 10 nm und etwa 25% einen Durchmesser zwischen 200 und 2000 nm.

Die Zusammensetzung und Ergebnisse des Katalysators sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

#### Beispiel 4

32 g eines gesplitteten  $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{SiO}_2$  Mischoxides der Firma Norton (# 9816590; Siebfraktion 1,6 bis 2 mm) wurden mit einer Lösung aus 0,384 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und 0,252 g  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 196 ml Ethanol übergossen.

Die überschüssige Lösung wurde im Rotationsverdampfer innerhalb von 30 Minuten bei einem Druck von 28 mbar i. Vak. entfernt. Die Zusammensetzung wurde 15 h bei 100°C getrocknet und 3 h bei 560°C calciniert. Danach wurde der Katalysator mit einer Lösung von 0,247 g  $\text{CsNO}_3$ , 0,435 g  $\text{KNO}_3$  und 3,147 g  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 120 ml  $\text{H}_2\text{O}$  übergossen. Die überstehende Lösung wurde innerhalb von 30 Minuten i. Vak. bei einem Druck von 30 mbar entfernt. Der Katalysator wurde 15 h bei 100°C getrocknet und 3 h bei 560°C calciniert.

Der Katalysator hatte eine BET-Oberfläche 82  $\text{m}^2/\text{g}$ . Durch Quecksilber- Porosimetrie-Messungen erhielt man das Porenvolumen von 0,27 ml/g, die Porenfläche von 65  $\text{m}^2/\text{g}$  und den mittleren Porenradius von 11,7 nm. Bezogen auf das Porenvolumen hatten etwa 58% der Poren einen Durchmesser von höchstens 20 nm, etwa 18% der Poren einen Durchmesser von 40 bis 100 nm und etwa 30% einen Durchmesser von mehr als 40 und weniger als 5000 nm.

Die Zusammensetzung des Katalysators ist in Tabelle 1 aufgeführt.

#### Vergleichsbeispiel 1 (Vgl. 1)

Es wurde ein Katalysator nach der Vorschrift in WO-A-94/29021, Beispiel 1 zum Vergleich präpariert ( $\text{Pt}/\text{Sn}/\text{Cs}/\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ ).

Die Zusammensetzung des Katalysators ist in Tabelle 1 aufgeführt.

#### Vergleichsbeispiel 2 (Vgl. 2)

Der Katalysator wurde analog Vergleichsbeispiel 1 hergestellt.

Die Zusammensetzung des Katalysators ist in Tabelle 1 aufgeführt.

#### Katalysatorortest

20 ml des zuvor hergestellten Katalysators wurden in einen Rohrreaktor mit einem Innendurchmesser von 22 mm eingebaut. Der Katalysator wurde 30 min bei 580°C mit Wasserstoff versetzt. Danach wurde der Katalysator bei der gleichen Temperatur einem Gemisch aus 80% Stickstoff und 20% Luft (Magerluft) ausgesetzt. Nach einer Spülphase von 15 min mit reinem Stickstoff wurde der Katalysator 30 min mit Wasserstoff reduziert. Danach wurde der Katalysator bei einer Reaktionstemperatur von 580°C bzw. 610°C mit 20  $\text{NI/h}$  Propan (99,5%ig) und  $\text{H}_2\text{O}$  im Molverhältnis Propan/Wasserdampf von 1 : 1 beaufschlagt. Der Druck betrug 1,5 bar, die GHSV betrug 1000  $\text{h}^{-1}$ . Die Reaktionsprodukte wurden gaschromatographisch erfaßt.

Die Ergebnisse mit den Katalysatoren der Beispiele 1 bis 4 und des Vergleichsbeispiels sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Performance der Katalysatoren der Beispiele 1 bis 4 und der Vergleichsbeispiele 1 und 2 in der Propan-Dehydrierung\*

Beispiel Nr. / [°C]	Pt [%]	Sn [%]	K [%]	Cs [%]	ZrO <sub>2</sub> [%]	SiO <sub>2</sub> [%]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	Umsatz [%] nach		Selekti- vität [%] nach	
								1 h	17 h	1 h	17 h
1 / 580	0,3	0,6	1,0	0,5	85,6	2,1	12,0	38	36	85	91
2 / 580	0,3	0,6	0,5	0,5	98,1	---	---	41	34	89	85
3 / 580	0,3	0,6	1,0	0,5	97,6	---	---	38	32	92	86
4 / 610	0,3	0,6	0,5	0,5	90,8	4,5	---	49	45	93	95
Vgl. 1 / 580	0,3	0,3	---	0,5	---	---	---	33	29	92	95
Vgl. 2 / 610	0,3	0,6	---	0,5	---	---	---	47	38	93	93

\*) Versuchsbedingungen: 20 ml Katalysator, Splittgröße 1,6 bis 2 mm; 580°C bzw. 610°C; Propan/H<sub>2</sub>O 1 : 1 (mol/mol); 20 Nl/h Propan; GHSV = 1000 h<sup>-1</sup>; 1,5 bar.

\*\*) Vergleichskatalysator Pt/Sn/Cs/Mg(Al)O aus WO-A-94/29021 Beispiel 1.

## Patentansprüche

- Katalysator mit bimodaler Porenradienverteilung mit einer BET-Oberfläche von größer als 70 m<sup>2</sup>/g, die
  - 10 bis 99,9 Gew.-% Zirkondioxid und
  - 0 bis 60 Gew.-% Aluminiumoxid, Siliciumdioxid und/oder Titandioxid und
  - 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens eines Elementes der ersten oder zweiten Hauptgruppe, eines Elementes der dritten Nebengruppe, eines Elementes der achten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, Lanthan oder Zinn
 enthalten, mit der Maßgabe, daß die Summe der Gewichtsprocente 100 ergibt.
- Katalysatoren mit bimodaler Porenradienverteilung bestehend im Wesentlichen aus
  - 10 bis 99,9 Gew.-% Zirkondioxid und
  - 0 bis 60 Gew.-% Aluminiumoxid, Siliciumdioxid und/oder Titandioxid und
  - 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens eines Elementes der ersten oder zweiten Hauptgruppe, eines Elementes der dritten Nebengruppe, eines Elementes der achten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, Lanthan oder Zinn
 mit der Maßgabe, daß die Summe der Gewichtsprocente 100 ergibt.
- Katalysator mit bimodaler Porenradienverteilung nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß das Zirkondioxid zu 50 bis 100 Gew.-% in monokliner und/oder tetragonaler Modifikation vorliegt.
- Katalysator mit bimodaler Porenradienverteilung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß 70 bis 100% der Poren kleiner als 20 nm oder zwischen 40 und 5000 nm sind.
- Katalysator mit bimodaler Porenradienverteilung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß das Porenvolumen zwischen 0,25 und 0,5 ml/g liegt.
- Katalysator mit bimodaler Porenradienverteilung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß diese 0,1 bis 5 Gew.-% Kalium und/oder Cäsium enthalten.
- Katalysator mit bimodaler Porenradienverteilung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß diese 0,05 bis 1 Gew.-% Platin und 0,05 bis 2 Gew.-% Zinn enthalten.
- Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren mit bimodaler Porenradienverteilung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, gekennzeichnet dadurch, daß man der Katalysatorrohmasse 2 bis 30 Gew.-% Polyamine, Polyacrylate, Polyalkohole, Polysiloxane, Kohlenhydrate oder deren Gemische, insbesondere Polyvinylpyrrolidon, zu den Katalysatorkomponenten zusetzt und diese oberhalb von 550°C calciniert.
- Verwendung der Katalysatoren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Dehydrierung von C<sub>2</sub>- bis C<sub>16</sub>-Kohlenwasserstoffen.
- Verfahren zur Dehydrierung von C<sub>2</sub>- bis C<sub>16</sub>-Kohlenwasserstoffen gegebenenfalls in Gegenwart von Wasserdampf und eines Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

DE 199 37 107

2001-219724/23 A41 E17 H04 BADI 1999.08.06  
 BASF AG \*EP 1074301-A1  
 1999.08.06 1999-1037107(+1999DE-1037107) (2001.02.07) B01J  
 35/10, 21/06, 23/02, 37/00, C07C 5/32, B01J 23/08, 23/70  
**Dehydrogenation catalyst with bimodal pore size distribution, e.g. for production of propene, contains zirconium dioxide, Main Group 1 or 2 elements, Sub-Group 3 or 8 elements, lanthanum and-or tin (Ger)**  
 C2001-065734 R(AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI  
 LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI)  
 Addnl. Data: HEINEKE D, HARTH K, STABEL U  
 2000.07.21 2000EP-115727

A(1-D13) E(10-J2C3, 31-P1, 34-C1, 35) H(4-E3, 4-F2E) N(1, 2-F2, 3)

the production of (I) by mixing the catalyst components with 2-30 wt% polyamine, polyacrylate, poly-alcohol, polysiloxane and/or carbohydrate, or especially polyvinylpyrrolidone, and then calcining at above 550°C; (ii) a process for the dehydrogenation of 2-16C hydrocarbons in presence of (I) and optionally in presence of water vapor.

#### USE

For the dehydrogenation of 2-16C hydrocarbons (claimed). Applications include the production of olefins such as propylene (for polymer production) and isobutene (for MTBE etc.) from corresponding alkanes.

#### ADVANTAGE

Overcomes the disadvantage of prior-art dehydrogenation catalysts, e.g. short service life, poor performance (especially at low temperature), expensive operating procedures (requiring addition of hydrogen to the feed and dilution with nitrogen) and, in particular, poor conversion and selectivity at high reaction temperatures even

EP 1074301-A+

#### NOVELTY

Catalysts (I) with a bimodal pore radius distribution and a BET surface of more than 70 m<sup>2</sup>/g, containing or consisting mainly of (a) 10-99.9 wt% zirconium dioxide, (b) 0-60 wt% aluminum oxide, silicon dioxide and/or titanium dioxide and (c) 0.1-10 wt% Main Group 1 or 2 element(s), Sub-Group 3 element(s), Sub-Group 8 element(s), lanthanum and/or tin.

#### DETAILED DESCRIPTION

INDEPENDENT CLAIMS are also included for (i) a process for

with a high content of water vapor in the feed. The claimed catalysts show good activity in presence of water vapor and can therefore make use of the associated advantages (less coking, longer service life and no equilibrium limitation).

#### EXAMPLE

67.03 g MEL XZO 747/03 (RTM: zirconium/silicon/aluminum oxides; 1.6-2 mm chips) was mixed with a solution of 0.7793 g tin(II) chloride dihydrate and 0.5124 g hexachloroplatinic acid (hexahydrate) in 400 ml ethanol, dried for 15 hours at 100°C, calcined for 3 hours at 560°C, impregnated with a solution of 0.5027 g cesium nitrate and 1.7668 g potassium nitrate in 166 ml water and then dried and calcined as before. The catalyst obtained (C-1) showed a BET surface of 92 m<sup>2</sup>/g, a pore volume of 0.29 ml/g, a pore surface of 67 m<sup>2</sup>/g and an average pore radius of 4.9 nm, with 31% of the pores showing a diameter of less than 10 nm and 57% between 200 and 4000 nm. When used for the dehydrogenation of propane at 580°C and 1.5 bar, with a propane/water mol ratio of 1:1, a propane feed rate of 20 NI/hour and a GHSV of 1000 h<sup>-1</sup>, catalyst C-1 (20 ml; pre-reduced with hydrogen) gave a conversion of 38 (33) % after 1 hour and 36 (29) % after 17 hours, with corresponding selectivities of 85 (92) % and 91 (95) %. Values in brackets are for a catalyst containing the

same concentrations of Pt, Sn and Cs (but no K) on a magnesium-aluminum oxide support, prepared as described in WO-A 94/29021, Example 1.

#### TECHNOLOGY FOCUS

Inorganic Chemistry - Preferred Component: 50-100 wt% of the ZrO<sub>2</sub> is in the monoclinic and/or tetragonal modification. Preferred Catalysts: Catalysts with a bimodal distribution of pore radii, in which 70-100% of the pores are smaller than 20 nm or between 40 and 5000 nm; the pore volume is between 0.25 and 0.5 ml/g. Preferred (I) contain 0.1-5 wt% potassium and/or cesium, 0.05-1 wt% platinum and 0.05-2 wt% tin. (13pp1712DwgNo.0/0)

EP 1074301-A

**THIS PAGE BLANK** (USPTO)